



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08087128 A**(43) Date of publication of application: **02.04.96**

(51) Int. Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087
(21) Application number: **06223662**(22) Date of filing: **19.09.94**(71) Applicant: **FUJITSU LTD HARIMA CHEM INC**
NIPPON ZEON CO LTD(72) Inventor: **KATAGIRI YOSHIMICHI**
KUSABA HITOSHI
TAKEUCHI YASU HARU
HORIKOSHI YUZO
KOSHI AKIRA
ISHIHARA KOICHI
ISHIBASHI YOSHI AKI
MAKUTA YOSHIHIRO
SAITO JUN
NAITO HIROAKI(54) **TONER BINDER FOR FLASH FIXATION, TONER, ELECTROSTATIC PHOTOGRAPHIC METHOD AND DEVICE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner binder and a toner having satisfactory fixability and void resistance in flash fixation and hardly emitting a fixing odor.

CONSTITUTION: This toner binder contains crosslinked polyester using 0.1-3mol% trimellitic acid basing on the total amt. of all acid components and 0.1-5mol% epi-bis type epoxy compd. basing on the total amt. of all

alcohol components as crosslinking components. The polyester resin has a number average mol.wt. Mn of 2,000-4,000 and the ratio (Mw/Mn) of the wt. average mol.wt. Mw to the number average mol.wt. Mn within the range of 10-25 in chromatogram measured by the gel permeation chromatography of the non-gel part of the polyester resin and residue (gel fraction) on dissolution in a THF solvent is 21wt.%. A flash-fixable toner compsn. is provided using this toner binder as an indispeasable constituent.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-87128

(43) 公開日 平成8年(1996)4月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08 9/087				
			G 0 3 G 9/ 08	3 9 1 3 3 1 3 3 3
			審査請求	未請求 請求項の数6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平6-223662

(22) 出願日 平成6年(1994)9月19日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(71) 出願人 000233860

ハリマ化成株式会社

兵庫県加古川市野口町水足671番地の4

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 片桐 善道

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラッシュ定着用トナーバインダ、トナー、静電写真方法及び装置

(57) 【要約】

【目的】 フラッシュ定着における良好な定着性と耐ボイド性を両立し、かつ低定着臭のトナー、トナーバインダを提供すること。

【構成】 架橋成分として全酸成分の0.1～3モル%のトリメリト酸と全アルコール成分の0.1～5モル%のエピービス型エポキシを併用した架橋型ポリエステルを含み、かつ、該ポリエステル樹脂の非ゲル部分のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたクロマトグラムでの数平均分子量M_nが2000～4000、重量平均分子量と数平均分子量の比M_w/M_nが10～25の範囲にあり、かつ、テトラヒドロフラン溶媒への溶解残滓(ゲル分率)が1wt%以下であることを特徴とするトナーバインダおよび該バインダを必須構成成分とするフラッシュ定着トナー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 架橋成分として全酸成分の 0.1～3 モル%のトリメリト酸と全アルコール成分の 0.1～5 モル%のエピビス型エポキシを併用した架橋型ポリエステルを含み、かつ、該ポリエステル樹脂の非ゲル部分のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたクロマトグラムでの数平均分子量 M_n が 2000～4000、重量平均分子量と数平均分子量の比 M_w/M_n が 1.0～2.5 の範囲にあり、かつ、テトラヒドロフラン溶媒への溶解残渣（ゲル分率）が 1wt% 以下であることを特徴とするトナーバインダ。

【請求項 2】 前記バインダの必須構成モノマとして、酸成分としてテレフタル酸および／またはイソフタル酸を 80 モル%以上、かつ、アルコール成分としてメチル側鎖を有する炭素数 5 以下の脂肪族ジオールを 15～70 モル%、エーテル化ビスフェノール A を 30～85 モル%、0.1～5 モル%のエピビス型エポキシを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のバインダ。

【請求項 3】 架橋剤として使用される前記エピビス型エポキシの分子量が 1500 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のバインダ。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれかに記載のバインダを必須構成成分とすることを特徴とするフラッシュ定着用トナー。

【請求項 5】 請求項 4 に記載のトナーを用いて静電像を現像し、転写後、フラッシュ定着を行なうことを特徴とする電子写真方法。

【請求項 6】 請求項 4 に記載のトナーを用いて静電像を現像し、転写後、フラッシュ定着を行なうことを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フラッシュ定着トナー用バインダ、トナー、電子写真方法及び装置に係り、より詳しくは、電子写真等において静電現像を現像するために用いるトナーにおいて、フラッシュ光照射による定着性や耐ボイド性に優れ、定着臭の少ないトナーとそのためのトナーバインダの改良、及びそのトナーを用いる電子写真方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法として米国特許第 297691 号などに記載された方式が周知であるが、これは一般には光導電性絶縁体（フォトコンドラムなど）を利用し、コロナ放電などにより該光導電性絶縁体上に一様な静電荷を与え、様々な手段により該光導電性絶縁体上に光像を照射することによって静電潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーと呼ばれる微粉末を用いて現像可視化し、必要に応じて紙等にトナー画像を転写した後、加圧、加熱、溶剤蒸気への暴露、光等の照射などの手段により紙等の記録媒体上にトナー画像を定着させて

印刷物を得るものである。

【0003】 これらの静電潜像を現像するためのトナーとしては、従来より天然または合成高分子物質よりなるバインダ樹脂中にカーボンブラックなどの着色剤を分散させたものを 5～20 μm 程度に微粉碎した粒子が用いられている。かかるトナーは通常、トナー単体もしくは鉄粉、ガラスビーズなどの担体物質（キャリア）と混合され静電潜像の現像に用いられる。キャリアとして鉄粉もしくは他の強磁性体粒子を用いる場合、トナーとキャリアからなる現像剤は現像装置内で混合攪拌されることにより摩擦帯電し、さらに現像装置内のマグネットロールが回転することにより磁気ブラシを形成し、該マグネットロールが回転することにより磁気ブラシが光導電性感光体上の静電潜像部分に運ばれ、帯電したトナーのみが電氣的吸引力により潜像に付着することによって行われる。現像後、トナー濃度の低下した現像剤には新たにトナーが添加され、一定のトナー濃度を維持し、繰り返して使用される。

【0004】 一方、感光ドラム上に形成されたトナー粉像はコロナ転写、ローラ転写等により、記録媒体（例えば、紙など）に写しとられる。記録媒体に転写されたトナー粉像は、粉の状態に紙に付着して画像を形成しており、例えば、指でこすれば該粉像は崩れる状態にある。記録媒体上のトナー粉像を定着させるためには、該粉像を溶融して記録媒体に固着させることが必要であり、その方法としては前記の種々の方法がある。これらの方法の中で、光定着の代表的な方法であるフラッシュ定着は、例えばキセノンフラッシュランプなどの放電管の閃光によって定着する方法であって、以下のような特徴を有している。

【0005】 ① 非接触定着であるため、現像時の画像の解像度を劣化させない。

② 電源投入後の待ち時間がなく、クイックスタートが可能である。

③ システムダウンにより定着器内に記録紙が詰まっても発火しない。

④ のり付き紙、プレプリント紙、厚さの異なる紙など、記録紙の材質や厚さに関係なく定着可能である。

【0006】 フラッシュ定着によってトナーが記録紙に固着する過程は次の通りである。前述のようにトナー画像を記録紙に転写したときは粉末のまま記録紙に付着して画像を形成しており、例えば指でこすれば該画像は崩れる状態にある。そこへ、例えばキセノンフラッシュランプなどの放電管の閃光を照射すると、トナーは閃光のエネルギーを吸収し、温度が上昇して軟化溶融し、記録紙に密着する。閃光照射が終わった後は、該温度が下がり固化して定着画像となって定着を完了し、記録紙に固着した定着画像は、例えば指でこすっても崩れないようになる。

【0007】 ここでフラッシュ定着において重要な

3

は、トナーが溶融して記録紙にしっかりと密着することであり、そのためにトナーは、外界に放散して温度上昇に寄与しない熱エネルギーの分も含めた光エネルギーを閃光から吸収して十分に溶融しなければならない。従って、与える光エネルギーの総量が不足するとトナーは十分に溶けることができず、満足した定着性が得られない。一方光エネルギーがトナーに与えられるとトナーは溶融して、その粘弾性は急激に低下する。溶融したトナーの物性、例えば粘弾性、表面張力などは、トナーを構成するバインダ樹脂の材質や溶融温度により大きく変わるものであるが、トナーが溶融して定着する際にトナーに働く表面張力が粘弾性に打ち勝つとトナーが凝集し、画像形成部に均一に存在するはずのトナーが移動し、定着画像にボイド（凝集ボイド）と呼ばれる白抜け現象が起り、画像濃度の低下を引き起こす。また更に過剰なエネルギー量が与えられるとトナーが沸騰状態となり、トナー粉像の隙間の気体の爆発的な膨張やトナー分解発生ガスの突出により、溶融状態のトナーが吹き飛ばされ、定着画像に同様にボイド（爆裂ボイド）が生じ、画像濃度の低下を引き起こす。

【0008】従って、トナーとしては該トナーの凝集・移動によるボイドが発生し難いことが必要であり、このため、溶融時のトナーの粘弾性が表面張力を上回るよう、低表面張力かつ高粘弾性のバインダ樹脂を用いることが求められている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】以上のことから、良好な定着性を保持する観点からすると、フラッシュ定着の方式面では照射される光エネルギー総量は十分に大きくする工夫が必要となり、また、それに用いられるトナーやそのトナーを構成するバインダ樹脂には、フラッシュ光の光エネルギーを素早く吸収・溶融して、紙などの記録媒体に浸透する低融点かつ低溶融粘弾性の物性を示すことが求められる。一方、ボイド発生防止の観点からは、フラッシュ定着の方式面では過剰なエネルギーを瞬時に投入するのではなく、トナーの溶融物性（溶融温度）を制御する形でエネルギー量をトナーに付与する必要がある、また、それに用いられるトナーにはボイド発生につながるトナー移動を抑えるにたる高い溶融粘弾性を示す必要がある。

【0010】また、フラッシュ定着トナーに求められる更なる性能として、フラッシュ定着工程で高温に加熱されても悪臭を発生しないことが求められている。本発明の主たる目的は、フラッシュ定着における良好な定着性と耐ボイド性を両立し、かつ低定着臭のトナーおよびトナーバインダを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、上記目的を達成するために、架橋成分として0.1～3モル%のトリメリット酸と0.1～5モル%のエピビス型エ

4

ポキシを併用した架橋型ポリエステルを含み、かつ、該ポリエステル樹脂の非ゲル部分のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたクロマトグラムでの数平均分子量 M_n が2000～4000、重量平均分子量と数平均分子量の比 M_w/M_n が10～25の範囲にあり、かつ、テトラヒドロフラン溶媒への溶解残滓（ゲル分率）が1wt%以下であることを特徴とするトナーバインダを提供する。

【0012】好ましくは、バインダの必須構成モノマとして、酸成分としてテレフタル酸および／またはイソフタル酸を80モル%以上、かつ、アルコール成分としてメチル側鎖を有する炭素数5以下の脂肪族ジオールを15～70モル%、エーテル化ビスフェノールAを30～85モル%含有するものを用い、また架橋剤として使用されるエピビス型エポキシの分子量は1500以下である。

【0013】本発明によれば、また、上記トナーバインダを必須構成成分とするトナー、及びそのトナーを用いて静電像を現像し、転写後、フラッシュ定着を行なうことを特徴とする電子写真方法及び装置も提供される。本発明の第1の要点は、トナーの必須バインダ樹脂として、特定の架橋剤を併用した架橋型ポリエステルを採用することにより、トナーの溶融粘弾性に大きく関連するバインダ樹脂の分子量分布の状態を特定の形に制御するとともに、記録媒体への良好な浸透性を満たすことにある。

【0014】トナーに良好な耐ボイド性と良好な定着性を併せて付与するためには、特開平4-56869号に記載されているように、高温溶融状態の溶融粘弾性と低温溶融状態での溶融粘弾性を満たす必要がある。本発明者は、定着性と耐ボイド性を極めてハイレベルで両立させるべく検討を行った結果、溶融粘弾性の所望値が、200℃で90～130ボイズ程度、120℃で35000～65000ボイズ程度であることを見いだした。

【0015】なお、本発明者らが目標とする定着性とは詳細を後述するスコッチメンディングテープ引き剥がし試験での定着率95～100%であり、耐ボイド性とはフラッシュ定着後の図形穩蔽率90%以上を指すものである。フラッシュ定着トナーに対しての粘弾性付与の有力な手法として、特開昭57-109825号や特開平5-107805号などで記載されているように、トリメリット酸等の多官能モノマを微量導入することによりポリエステルに架橋構造を導入することや、特開平4-56869号のように溶融粘弾性の異なる複数のバインダをブレンドする手法が提案されている。しかし、所望の粘弾性を付与するための架橋をトリメリット酸架橋のみで実施しようすると、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたクロマトグラムのピーク分子量が高分子量側に偏るとともに、低分子量成分も少なくなり、更には過剰なゲル成分が形成されることが多くな

る。

【0016】このため、トリメリット酸の含有率を増やしすぎると耐ボイド性は改善できるが定着性が劣化しトリメリット酸の添加量を減らしすぎると所望の粘弾性が得られないという不都合が生じ、定着性と耐ボイド性をハイレベルで両立することが困難となる。また、本発明者らの検討によると、トリメリット酸の含有量が増加するほど、定着臭の傾向が刺激性を帯びてくるため、トリメリット酸の含有量は定着臭の観点から3.0%以下、望ましくは2.0%以下とする必要があるが、この程度のトリメリット酸含有量では所望の粘弾性を得ることは不可能である。

【0017】また、本発明者らの検討によると、特開平4-56869号に記載されているようなバインダブレンド等の手法により、本発明者らが目標とするハイレベルな定着性と耐ボイド性を両立させようとする、極めて高粘度のバインダと低粘度のバインダのブレンドが求められるようになるため、両者のバインダの親和性が乏しくなる傾向が強くなり、トナー中でおのおのバインダが海島構造とり均一に混合しないため、トナー色調や帯電特性およびトナーの破壊強度の面で不都合が生じ好ましい結果が得られない。

【0018】本発明者らの検討によると、これらの課題を克服し、定着性と耐ボイド性をハイレベルで両立させるためには、バインダの熔融粘弾性特性に大いに関連する項目としてバインダの分子量分布を最適化することと、記録媒体への浸透性に関連するバインダの分子形状を最適化することが必須になることを見だし、本発明をなすにいたった。

【0019】まず、分子量分布の最適化の面に関して本発明者の知見によるとトナーに良好な定着性を付与するために一定量の低分子量の存在は必須であり、必要な低分子量成分の量は数平均分子量 M_n で4000以下また重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n の値が2.5以下と規定することができ、このような低分子量成分を含有しつつ所望の粘弾性を付与するために、本発明者らは、ポリエステル架橋剤として、トリメリット酸とエビビス型エポキシを併用することを見出し、本発明をなすに到った。

【0020】本発明者らの見解による上記架橋剤併用の利点は以下の通りである。まず、架橋剤として従来多用されてきた、トリメリット酸、ピロメリット酸等の3官

*能以上の酸やグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3官能以上のアルコールでは、架橋成分の分子量が小さく、架橋点となる官能基が近接しているため、それぞれの架橋点から伸びる高分子鎖が立体障害などの影響を受け、均等に伸びることが困難となる。また、イソシアネート類を架橋剤として用いる場合も同様な立体障害を受けやすくなる。このため、分子量分布は図4に示すように、特定の分子量値で明確なピークトップを有する形状をとるとともに、架橋剤添加量に基づきそのピークトップ値が変化し、ピークトップ値が高分子量側に存在すると耐ボイド性は改善するものの定着性に劣り、ピークトップ値が低分子量側に存在すると耐ボイド性が不満足なレベルに止まってしまう。

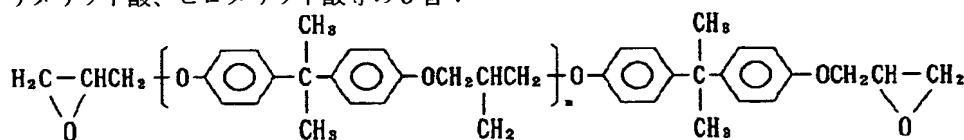
【0021】これに対して、本発明者らが見出した、エビビス型エポキシ樹脂を架橋鎖とする場合は、架橋点はエポキシ樹脂両端のグリシジル基とビスフェノールAなどの繰返し単位間の水酸基であるため、各架橋点の距離が離れておりそれぞれの架橋点から高分子鎖が均等に伸びることが可能となる。このため図3に示すように、分子量分布は比較的台形に近い形状を有するようになり、低温で相対的に低粘度であり、高温で相対的に高粘度となり、耐ボイド性と定着性を極めてハイレベルで具現化できる。

【0022】また、記録媒体に対する浸透性の観点から、トリメリット酸架橋単独の場合とトリメリット酸とエビビス型エポキシ架橋併用のそれぞれについて分子量が同一の高分子を製造した場合を比較すると以下のことが言える。まず、トリメリット酸架橋単独の場合にはゲルが生成されやすくまた架橋点から伸びる分子鎖が不均一となるため、分子そのものが嵩高くなるため記録媒体に対する浸透性が劣る。一方、エビビス型エポキシ架橋併用の場合は、分子の嵩が相対的に小さくなるとともに、架橋点から伸びる分子鎖が立体障害を受けずに自由度を有しているため、架橋鎖がソフトセグメントとしての役割を果たすことが可能となり、好ましい熔融粘弾性と記録媒体に対する浸透性を示すこととなる。

【0023】なお、本発明に用いることのできるエビビス型エポキシ樹脂は、代表的には下記構造式で表わされる化合物である。

【0024】

【化1】



【0025】エピクロロヒドリンとビスフェノールAまたはビスフェノールFとの反応により得られた樹脂であり、代表的な商品としてエピコート828、1001、

1004（油化シェルエポキシ社製）等として得ることができる。エポキシ樹脂の分子量としては、1500以下が望ましく、これはこの架橋鎖が一定レベル以上の長

鎖になることにより、ガラス転移温度低下の問題が発生することによる。なお、架橋鎖としてエービス型エポキシ樹脂と他の共重合成分とのブロック共重合体やエービス型エポキシの官能基に他の共重合成分を重合したグラフト重合体を用いることも可能であるが、本発明者らの経験によると、架橋鎖としてブロック共重合体やグラフト共重合体化したエービス型エポキシ樹脂を使用すると、ガラス転移温度の低下や定着性の低下を引き起こすことが多く、好ましい結果がえられないことが多い。本発明者らは、これらの現象について、ブロックおよびグラフト共重合体化することにより、架橋分子鎖の立体的自由度が制約されるため、架橋鎖がソフトセグメントとして有効に作用し難くなるためと考察している。

【0026】また、本発明の第2の要点はポリエステル骨格構造を構成する様々なモノマー種の組合せについて検討を加え、記録媒体に対しての親和性の高く、かつ、融点、ガラス転移点などの諸物性がトナーに適するモノマー組成を見出したことによる。本発明者らの検討によると、記録媒体（特に紙）への親和性を高めるためには、ソフトセグメント成分を多量に導入するか、多くの分岐鎖を有するモノマを導入することが望ましいが、これらの成分を導入するとトナーのガラス転移温度が低下してしまい、トナーとして貯蔵安定性等に問題が生じてしまう。この相反する命題を解決するモノマ組成として、本発明者らは、酸成分としてテレフタル酸および／またはイソフタル酸を80モル%以上、かつ、アルコール成分としてメチル側鎖をもつ炭素数5以下の脂肪族ジオールを15～70モル%、エーテル化ビスフェノールAを30～85モル%含有させることにより65℃以上のガラス転移温度を確保しつつ、記録媒体への良好な親和性（浸透性）、ひいては良好な定着性を確保できることを見出し本発明をなすに到った。

【0027】本発明者らは、メチル側鎖の効用は以下の2点と考えている。まず、第1は側鎖が存在することにより、ポリエステル樹脂の結晶性が阻害され、比較的長鎖で熔融粘度が高くできる分子量となっても、相対的に低い熔融温度を有するため、定着性を確保しやすいこと。第2は、分子に側鎖を有しているため、分子間の絡み合いが増加して熔融粘度を確保しやすくなるとともに、記録媒体の分子とも絡み合い効果で結着性が増すことである。

【0028】なお、側鎖をメチル鎖に限定する理由は、側鎖を炭素数2以上の炭化水素鎖とすると側鎖の自由度が増すことにより、ガラス転移温度が著しく低下するためである。また、ゲル分率を1.0wt%以下と限定するのは、ゲル分率がこの値を越えるとハイレベルな定着性を維持できなくなることによる。

【0029】なお、本発明に用いるバインダ樹脂は、従来公知の方法で製造できる。すなわち、酸成分とアルコール成分を、150～280℃の温度領域で縮重合させ

ることにより製造できるが、この際に反応を促進するため酸化ジ-*n*-ブチル錫などの触媒を添加しても良く、さらに溶媒還流下で反応を進めてもよく、減圧下で反応を進めてもよい。また、カルボン酸基をメチルエステルなどの低級エステルとし、エステル交換反応を行っても良い。

【0030】なお、本発明で用いるトナーは、従来公知の方法で製造できる。すなわち、バインダ樹脂、着色剤および要すればカーボン、帯電制御剤などを、例えば、加圧ニーダ、ロールミル、エクストルーダなどにより熔融混練して均一に分散し、例えば、ジェットミルなどにより、微粉碎化し、分級機、例えば、風力分級機などにより分級して所望のトナーを得ることができる。代表的なトナー組成はバインダに顔料又は導電性付与剤としてカーボン3～10%、好ましくは3～5%、帯電制御剤1～5%、潤滑剤1%以下などが添加される。従って、バインダは80～95%程度が多い。典型的なトナー粒径は5～20μmである。

【0031】以上に述べてきたフラッシュ定着用バインダおよびフラッシュ定着用トナーは、優れたフラッシュ定着性と耐ボイド性を有し、良好な色調、帯電特性、貯蔵安定性を有するものである。フラッシュ定着を採用する電子写真方法及び装置を図面を参照して説明する。図1を参照すると、記録媒体2上には粉の状態トナー1が付着しており、フラッシュ光3を照射すると、トナーの表層部1が熔融し、次第に熱伝導して下層部のトナーが熔融する。本トナーを用いない場合、トナーの表面張力によりトナーが凝集を起こし定着画像にボイド5ができる。これに対して本発明のトナーはボイドが発生しない。

【0032】また、本発明のトナーを用いて、例えば、図2に示す電子写真装置とすると良い。まず、本発明のトナーと例えば鉄粉等の磁性粉を混合した現像剤を使用する。この現像剤11を攪拌スクリュウ12で混合攪拌するとトナーが摩擦帯電する。摩擦帯電したトナーは現像ローラ13により感光ドラム14に搬送され、感光ドラム14の静電像パターンに従い帯電したトナーが感光ドラムに付着し、可視画像が得られる。該ドラム上のトナー像は記録媒体15、例えば、紙等に転写し、これをフラッシュ光17により加熱、熔融することにより該トナーを紙に浸透させ、定着画像18を得ることができる。なお、図2中、16は転写部、19は前帯電部、20は露光部である。

【0033】この印刷方法、および、電子写真装置が優れるのは以下の特徴があるからである。まず、定着方式がフラッシュ定着であるため、

- ① 非接触定着であるため、現像時の画像の解像度を劣化させない、
- ② 電源投入後の待ち時間がなく、クイックスタートが可能である、

③ システムダウンにより定着器内に記録紙が詰まっても発火しない、

④ のり付き紙、プレプリント紙、厚さの異なる紙など、記録紙の材質や厚さに関係なく、印刷できる、等の利点がある。さらに、本発明のトナーを使用するため、フラッシュ定着に優れ、耐ボイド性に優れ、ハイレベルの定着画像を得ることができるためである。 *

ダイ 1. 0mmφ×1. 0mm
サンプル 1. 0gペレット
予熱温度 60℃

【0036】〔ガラス転移温度〕示差走査熱量計(DSC-3100; マックサイエンス社)を用いて下記の測定

昇温速度 20℃/min

【0037】〔粘弾性〕島津フローテスタ(CFT-500; 島津製作所)を用いて下記の測定条件で定温フロ★

高温測定

ダイ 0. 5mmφ×10. 0mm
サンプル 1. 0gペレット

測定温度 200℃
荷重 10kg/cm²

低温測定

ダイ 1. 0mmφ×1. 0mm
サンプル 1. 0gペレット

測定温度 120℃
荷重 20kg/cm²

【0038】〔分子量および分子量分布〕ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(HLC-8020; 東ソー)により測定されたクロマトグラムを単分散のポリス☆

カラム TSK GEL G2000HLX, G3000HLX, G4000HLX
溶媒 テトラヒドロフラン
カラム温度 40℃

【0039】〔ゲル分率〕リファレンスとしてモノマ種として架橋成分を用いないポリエステル樹脂を用い、このリファレンスをテトラヒドロフラン溶媒に溶解して0. 3%溶液とし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでのピーク面積を測定する。次いで、比検サンプルについて、同じく分子量測定用の0. 3%テトラヒドロフラン溶液を調整し、これを孔径0. 45μmのフィルターで濾過してゲル分を除去した後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでのピーク面積を測定する。この両者のピーク面積を比較し算出する。

【0040】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0041】

【実施例】

(例1) まず、ポリオキシプロピレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン632g(1. 8mol)、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン490g(1. 5mol)、1, 3ブタンジオール221g(2. 46mol)、エピコート1001 108g(0. 12mol)、テレフタル酸598g(3. 6mol)、イソフタル酸299g(1. 8mol)、無水トリメリット酸2

*【0034】なお、本発明において記載されている諸物性値の測定は実施例を含めて、以下の手法により測定されたものである。

【0035】〔融点(軟化点)〕島津フローテスタ(CFT-500; 島津製作所)を用いて下記の測定条件で昇温フローテストを行い、プランジャーが4ミリ降下した時の温度を融点とした。

昇温速度 6℃/min
荷重 20kg/cm²
予熱時間 300sec

※定条件で昇温吸熱曲線を測定し、その屈曲点を外挿して求めた。

サンプル 4mg(クリンパ金型)

★一テストを行い、流れ値から求めた。

☆チレン標準試料により作成された検量線より換算して求めた。

流速 1. 0ml/min

3. 0g(0. 12mol)、および酸化n-ブチル錫2. 3gをガラス製31の4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、流下式コンデンサー、および窒素導入管を取りつけ、電熱マントル中で、窒素気流下、220℃にて攪拌しつつ反応させ、軟化点118℃に達した時点で、縮重合反応を終了させた。得られたポリエステル樹脂は表2に示す物性を示す物性を有する淡黄色透明の固体であった。

【0042】このポリエステルをバインダ樹脂とし、バインダ樹脂92重量部、着色剤としてカーボンブラック(ブラックパールZL、キャボット社製)5重量部、帯電制御剤としてニグロシン染料(ボントロンN-04、オリエント化学工業社製)3重量部を加え、加圧ニーダにより130℃、30分熔融混練し、トナー塊を得た。冷却したトナー塊をロートブレックス粉碎機およびジェットミル(PJM粉碎機、日本ニューマチック工業製)を用いて微粉碎を行い、粉碎物を風力分級機(アルピネ社製)により分級し、粒径5~20μmの正帯電トナーを得た。この際のトナーの製造性は良好なものであった。

【0043】次いで該トナーを5重量部、キャリアとして不定形鉄粉TSSV100/200(パウダテック製)95重量部からなる現像剤を調製した。まず、トナ

一のフラッシュ定着性を評価するために、フラッシュ定着方式を採用しているF-6715Eレーザプリンタ（富士通製）を用いて1インチ角のベタ画像を印字し、テープ剥離試験を行った。この時、定着器の設定条件は容量160 μ Fのコンデンサを用い、充電電圧2050Vとし、フラッシュランプに印加した。また、記録媒体上のベタ画像のトナー層量は約9mg/cm²とした。テープ剥離試験は、ベタ画像部に粘着テープ（スコッチメンディングテープ、住友3M社製）を軽く貼り、直径100mm、厚さ20mmの鉄製円柱ブロックを円周方向に一定速度でテープ上を記録媒体に密着させた状態でころがし、しかる後、テープを記録媒体から引き剥がした定着性の指標として、テープ剥離前後の光学画像濃度（ID）の比率（百分率）の大きさから定着性の良否を判断し、この比率が95%以上のものを定着性良好とした。定着性評価の結果は、表3に示すように96%と良好であった。

【0044】次に光学画像濃度についてPCMメータ（マクベス製）を用いて測定した。この結果は、同じく表3に示すようにOD1.35と良好なものであった。また、定着画像におけるボイドの発生状況は面画定着像の顕微鏡写真を撮影し、その写真像を画像解析装置（ルーゼックス2000；ニレコ社製）にて解析し、トナー付着部分の面積の比率（隠蔽率）で判断し、90%以上を良好とした。この結果も表3に示すように、隠蔽率95%と良好な値を示した。

【0045】さらに、トナーの熱安定性は、トナー20gをポリビンに詰め、60℃、30%RH環境中に12時間暴露し、取り出したトナーから200メッシュ（75 μ m）以下のトナーを除去し、残ったトナー重量の大きさから評価した。残ったトナー重量が10wt%以下の場合は良好とした。この評価でのメッシュ残存トナー量は5wt%であり、満足できるレベルであった。また、定着臭に関しては、10分間の連続印刷試験を行い、発生する臭気を官能評価し、パネラの9割以上が低臭気であると判断したものを良好とした。この評価において、全てのパネラが臭気について問題なしとした。

【0046】以上のことから、例1のトナーおよびトナー用バインダは極めてハイレベルで定着性と耐ボイド性を両立しており、また、貯蔵安定性等の諸特性もトナーとしての性能を十分に満足していることがわかった。

【0047】（例2）表1に示すモノマーの配合を用い、例1と同様な方法でポリエステル樹脂を製造し、表2に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。これを、例1と同様な処方でトナー化し、さらに例1と同様な評価を行った。その結果、表3に示すように、テープ引き剥がしによる定着性100%、隠蔽率93%と極めてハイレベルで定着性と耐ボイド性を両立しており、また貯蔵安定性等の諸特性もトナーとしての性能を十分に満足していることがわかった。

【0048】（例3）表1に示すモノマーの配合を用い、例1と同様な方法でポリエステル樹脂を製造し、表2に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。これを、例1と同様な処方でトナー化し、さらに例1と同様な評価を行った。その結果、表3に示すように、テープ引き剥がしによる定着性95%、隠蔽率92%と極めてハイレベルで定着性と耐ボイド性を両立しており、また貯蔵安定性等の諸特性もトナーとしての性能を十分に満足していることがわかった。

【0049】（例4）表1に示すモノマーの配合を用い、例1と同様な方法でポリエステル樹脂を製造し、表2に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。これを、例1と同様な処方でトナー化し、さらに例1と同様な評価を行った。その結果、表3に示すように、テープ引き剥がしによる定着性100%、隠蔽率88%と極めてハイレベルで定着性と耐ボイド性を両立しており、また貯蔵安定性等の諸特性もトナーとしての性能を十分に満足していることがわかった。

【0050】（例5）表1に示すモノマーの配合を用い、例1と同様な方法でポリエステル樹脂を製造し、表2に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。これを、例1と同様な処方でトナー化し、さらに例1と同様な評価を行った。その結果、表3に示すように、テープ引き剥がしによる定着性90%、隠蔽率95%と極めてハイレベルで定着性と耐ボイド性を両立しており、また貯蔵安定性等の諸特性もトナーとしての性能を十分に満足していることがわかった。

【0051】（例6）表1に示すモノマーの配合を用い、例1と同様な方法でポリエステル樹脂を製造し、表2に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。これを、例1と同様な処方でトナー化し、さらに例1と同様な評価を行った。その結果、表3に示すように、テープ引き剥がしによる定着性98%、隠蔽率95%と極めてハイレベルで定着性と耐ボイド性を両立しているものの、トナーのガラス転移温度が55℃と低く、その結果として、通常使用では問題ないものの高温環境での保管が出来ない等、貯蔵安定性の面でやや不十分であるトナー性能となった。

【0052】（例7）表1に示すモノマーの配合を用い、例1と同様な方法でポリエステル樹脂を製造し、表2に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。これを、例1と同様な処方でトナー化し、さらに例1と同様な評価を行った。その結果、表3に示すように、隠蔽率92%であるものの、定着性は82%とやや不十分な性能を示した。また、トナー製造の粉碎効率も若干低いものであった。この現象について、本発明者らは、メチル側鎖を有していないモノマ成分を使用しているため、バインダの結晶性が高まり、耐ボイド性維持に必要な熔融粘度が確保できる分子量とすると、熔融温度が130℃と高くなりすぎるため、フラッシュ光照射の熱量でトナ

13

一粉像下部の記録媒体との接触面でのトナーの溶融が不
充分であったものと推察している。

【0053】(例8)表1に示すモノマーの配合を用
い、例1と同様な方法でポリエステル樹脂を製造し、表
2に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。これ
を、例1と同様な処方でトナー化し、さらに例1と同様
な評価を行った。その結果、表3に示すように、定着性
は95%とハイレベルにあるが、ボイドの発生により穩
蔽率が50%程度にとどまっているため光学印字濃度が
1.10までしか上昇せず、トナーとして不満足な性能
を示した。この結果について、本発明者らは、バインダ
樹脂の架橋の進行が不十分のため、200℃の溶融粘度
が65ボイズと低く、そのためトナーの溶融粘度がトナ
ー定着溶融時のトナーの凝集力に抗しきれず、ボイドが
発生したものと推測している。

【0054】(例9)表1に示すモノマーの配合を用
い、例1と同様な方法でポリエステル樹脂を製造し、表
2に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。これ
を、例1と同様な処方でトナー化し、さらに例1と同様
な評価を行った。その結果、表3に示すように、定着性
80%、穩蔽率70%と定着性と耐ボイド性のバランス
はとれてきているが、そのバランスのレベルは低く満足
できるものではなかった。また刺激的な定着臭が発生す
る問題も生じた。

【0055】(例10)表1に示すモノマーの配合を用
い、例1と同様な方法でポリエステル樹脂を製造し、表
2に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。これ
を、例1と同様な処方でトナー化し、さらに例1と同様
な評価を行った。その結果、表3に示すように、穩蔽率
90~95%であるが、極めて定着性が弱く、60%以
下の値を示し、また定着臭も例9に比べ格段に増えてい
た。この結果について、本発明者らは、バインダ樹脂の
架橋反応が進みすぎ、120℃の溶融粘度が98000
ボイズと高く、そのためトナーが記録媒体面に充分浸透
しなかったものと推測している。また、例8~10ま
で、無水トリメリト酸の配合比を増やすに従って、臭気
が格段に強くなるため、定着臭低減の面からは無水トリ
メリト酸量は3モル%以下に抑えることが肝要であるこ
とが判明した。

【0056】(例11)表1に示すモノマーの配合を用
い、例1と同様な方法でポリエステル樹脂を製造し、表
2に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。これ
を、例1と同様な処方でトナー化し、さらに例1と同様
な評価を行った。その結果、表3に示すように、穩蔽率
90~95%である。やはり定着性が80%と不満足な
値に止まった。また定着臭も例9に比べ格段に増えてお
りトナーとして不満足な性能なものとなった。

【0057】(例12)表1に示すモノマーの配合を用
い、例1と同様な方法でポリエステル樹脂を製造し、表
2に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。これ

14

を、例1と同様な処方でトナー化し、さらに例1と同様
な評価を行った。その結果、表3に示すように、定着性
は95%とハイレベルにあるが、穩蔽率が30%程度に
とどまり、トナーとして満足できる性能を示していな
い。この現象については、本発明者らはトナー8と同様
に200℃の溶融粘度が70ボイズと低く、そのためト
ナーの溶融粘度がトナー定着溶融時のトナーの凝集力に
抗しきれず、ボイドが発生したものと推測している。

【0058】(例13)表1に示すモノマーの配合を用
い、例1と同様な方法でポリエステル樹脂を製造し、表
2に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。これ
を、例1と同様な処方でトナー化し、さらに例1と同様
な評価を行った。その結果、表3に示すように、テープ
引き剥がしによる定着性92%、穩蔽率92%と極めて
ハイレベルで定着性と耐ボイド性を両立しているもの
の、トナーのガラス転移温度が52℃と低く、その結果
として貯蔵安定性の面でトナーとして使用不可能な性能
となった。

【0059】(例14)表1に示すモノマーの配合を用
い、例1と同様な方法でポリエステル樹脂を製造し、表
2に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。これ
を、例1と同様な処方でトナー化し、さらに例1と同様
な評価を行った。その結果、表3に示すように、85~
95%とまずまずの穩蔽率を示すが、定着性は45%以
下と極めて不満足な性能であった。本発明者らはこの現
象を分子構造にメチル側鎖を有したソフトセグメントが
なく、かつ、分子量も大きいことが影響したものと推察
している。

【0060】(例15)表1に示すモノマーの配合を用
い、例1と同様な方法でポリエステル樹脂を製造し、表
2に示す物性を有するポリエステル樹脂を得た。これ
を、例1と同様な処方でトナー化し、さらに例1と同様
な評価を行った。その結果、表3に示すように、定着性
82%、穩蔽率74%と定着性と耐ボイド性のバランス
はとれてきているが、そのバランスのレベルは低く満足
できるものではなかった。また、本発明者らは、長鎖の
側鎖を有するモノマを使用したためと推察しているが、
高分子量のバインダとなった割りにはガラス転移温度が
低く、そのため貯蔵安定性も悪いものとなった。また刺
激的な定着臭が発生する点も問題であった。

【0061】以上述べたように、請求項1の構成要件を
満たす例1~7のバインダを用いたトナーは、耐ボイド
性(穩蔽率)と定着性を両立する性能を示す。さらに、
請求項1~3の構成要件を満たす例1~5のバインダを
用いたトナーはさらにハイレベルで耐ボイド性(穩蔽
率)と定着性の両立が図れ、かつ、貯蔵安定性、定着
臭、製造時の粉碎効率などの面でも優れた性能を有す
る。

【0062】

【表1】

15											16					
例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Bis-A ポリプロピレン-オキサイド 2モル付加	30	20	12	30	30	30	40	30	30	30	--	30	20	60	70	
Bis-A ポリエチレン-オキサイド 2モル付加	25	26	26	25	20	25	26	25	25	30	--	24	19	40	30	
ネオペンチルグリコール	--	50	--	--	--	--	--	--	--	--	100	--	--	--	--	
1,3 ブタンジオール	41	--	--	43	40	41	--	45	45	45	--	45	45	--	--	
1,2 プロピレングリコール	--	--	60	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
1,4 ブタンジオール	--	--	--	--	--	--	30	--	--	--	--	--	--	--	--	
エビ-ビス型エポキシ (エポコート1001)	2	2	1	0.7	5	--	2	--	--	--	--	0.5	5	--	--	
エビ-ビス型エポキシ (エポコート1007)	--	--	--	--	--	2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	
テレフタル酸	60	70	65	60	60	60	60	60	60	60	45	63	63	85	60	
イソフタル酸	30	23	25	33	28	30	30	32	25	18	45	30	30	--	--	
ジフェニルカルボン酸	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	15	
無水トリメリット酸	2	1	2	0.5	3	2	2	0.5	3	10	10	--	--	7	5	

【0063】なお、表1では全アルコール成分をジオール換算で合計100モル%とするように各成分を表した。

注) Bis-A ポリプロピレンオキサイド2モル付加物：ポリオキシプロピレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

Bis-A ポリエチレンオキサイド2モル付加物：ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキ

シフェニル)プロパン

エポコート1001：エポキシ型エポキシ樹脂(分子量900)

エポコート1007：エポキシ型エポキシ樹脂(分子量2900)

【0064】

【表2】

17	18							
例	1	2	3	4	5	6	7	8
熔融粘度 120℃	52000	48000	42000	37000	64000	49000	65000	25000
熔融粘度 200℃	120	110	100	90	130	120	130	65
ビネツフ 分子量	5900	11400	6300	13200	5400	5900	12000	21000
数平均 分子量 Mn	2500	2800	2700	2900	3200	2400	3000	4200
重量平均 分子量 Mw	42500	50400	48600	34700	73600	36000	69000	25200
Mw/Mn	17	18	18	12	23	15	23	6
ガラス 転移点 Tg	66	69	67	71	66	56	81	75
融点Tm	118	116	113	112	120	118	130	105
酸価Av	9	10	6	5	11	6	11	3
ゲル分率	0	0	0	0	0	0	0	0

例	9	10	11	12	13	14	15
熔融粘度 120℃	61000	98000	72000	28000	6500	67000	63000
熔融粘度 200℃	160	330	140	70	130	140	100
ビネツフ 分子量	21000	21000	23000	14000	4800	21000	14200
数平均 分子量 Mn	4400	4000	4200	3000	2200	4000	3100
重量平均 分子量 Mw	88000	124000	138600	27000	44000	124000	65100
Mw/Mn	20	31	33	9	20	31	21
ガラス 転移点 Tg	75	67	65	67	55	67	57
融点Tm	125	132	127	104	123	132	112
酸価Av	7	12	17	5	4	2	9
ゲル分率	0	7	4	0	0	6	0

【 0 0 6 5 】

【 表 3 】

例	1	2	3	4	5	6	7	8
定着率	96%	100%	95%	100%	90%	98%	88%	95%
積載率 (耐刮付)	95%	93%	92%	88%	95%	95%	92%	50%
光学画像 濃度	1.35	1.30	1.30	1.30	1.40	1.30	1.30	1.10
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	×	○	△
粉碎性	○	○	○	○	○	○	×	○
定着臭	○	○	○	○	○	○	○	○
総合評価	○	○	○	○	○	△	△	×

例	9	10	11	12	13	14	15
定着率	80%	60%以下	80%	95%	92%	45%以下	82%
積載率 (耐刮付)	70%	90~95%	92%	30%	92%	85~95%	74%
光学画像 濃度	1.15	1.25	1.30	0.33	1.30	1.25	1.23
貯蔵安定性	○	○	○	×	×	○	×
粉碎性	○	△	×	○	○	○	○
定着臭	△	×	△~×	○	○	×	×
総合評価	△	×	△~×	×	×	×	×

【0066】なお、図3~5はそれぞれ例1、例8、例13で製造したトナーバインダの分子量分布を示す。例1は架橋剤としてトリメリト酸とエポキシを併用した例、例8は架橋剤としてトリメリト酸だけを用いる例、例13は架橋剤としてエポキシだけを用いる例である。これらの図から架橋剤としてトリメリト酸とエポキシ型エポキシを併用すると任意に分子量分布を制御できることがわかる。

【0067】

【発明の効果】本発明によれば、フラッシュ定着において良好な定着性と耐ボイド性を両立し、かつ低定着臭のトナー及びトナーバインダが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】フラッシュ定着におけるボイド発生を説明する図である。

【図2】フラッシュ定着装置及び方法を説明する図である。

【図3】例1の（トリメリト酸+エポキシ）のバインダの分子量を示す。

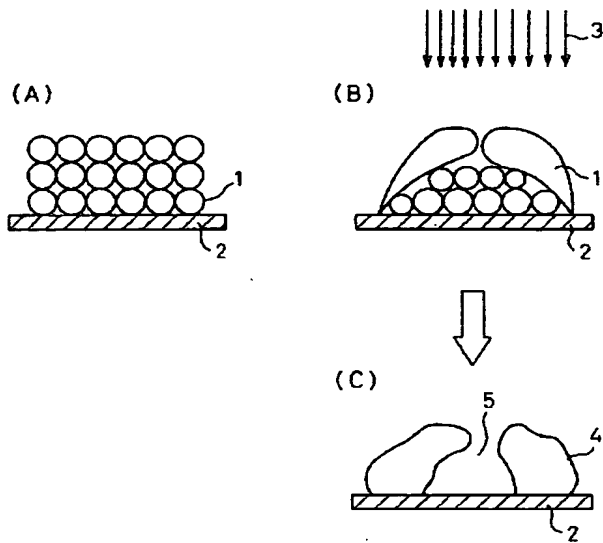
【図4】例8（トリメリト酸だけ）のバインダの分子量分布を示す。

【図5】例13（エポキシだけ）のバインダの分子量分布を示す。

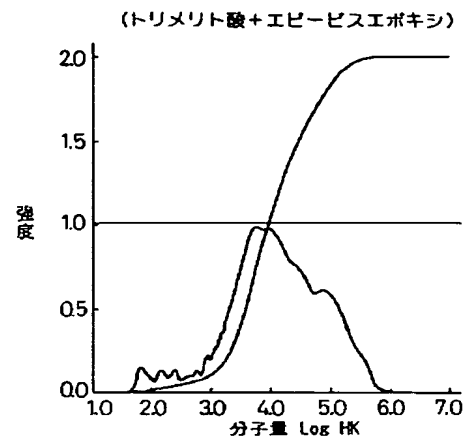
【符号の説明】

- 1…トナー
- 2…記録紙
- 3…フラッシュ光
- 4…凝集トナー
- 5…ボイド
- 11…現像剤
- 14…感光ドラム
- 15…記録媒体
- 17…フラッシュ手段
- 18…定着画像

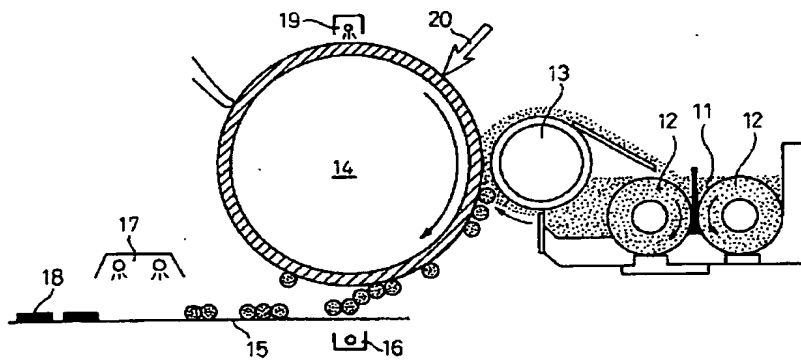
【図 1】



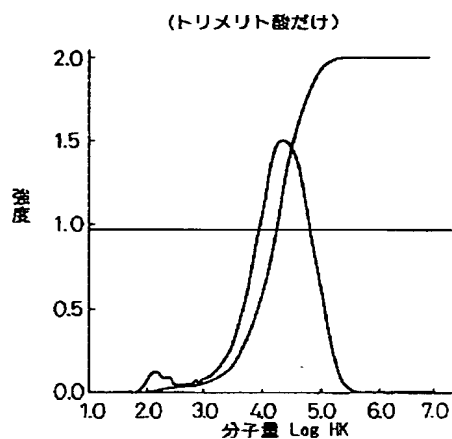
【図 3】



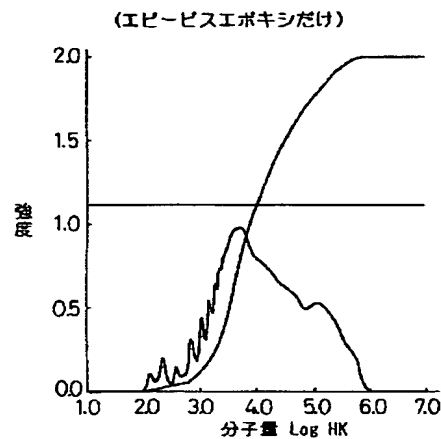
【図 2】



【図4】



【図5】



【手続補正書】

【提出日】平成7年7月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

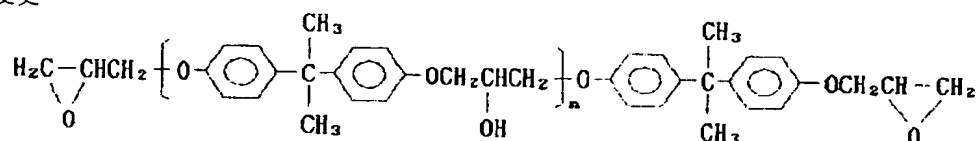
【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】

【化1】



フロントページの続き

- (72)発明者 草場 仁士
兵庫県加東郡社町佐保35番(番地なし)
富士通周辺機株式会社内
- (72)発明者 竹内 康晴
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内
- (72)発明者 堀越 裕三
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内
- (72)発明者 奥 亮
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

- (72)発明者 石原 宏一
兵庫県加古川市野口町水足671番地の4
ハリマ化成株式会社中央研究所内
- (72)発明者 石橋 良晃
兵庫県加古川市野口町水足671番地の4
ハリマ化成株式会社中央研究所内
- (72)発明者 幕田 善広
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社内
- (72)発明者 斉藤 純
神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社内

(72)発明者 内藤 浩昭
兵庫県加東郡社町佐保35番（番地なし）
富士通周辺機株式会社内